

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-048739

(43)Date of publication of application : 17.04.1979

(51)Int.Cl.

C07D307/89

(21)Application number : 52-114680

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.09.1977

(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUJI
ARIGA NAGARO
YAMAMOTO MINORU
MIZUNO TAKEHISA

(54) STEREOISOMERIZATION OF CIS-3-METHYL-4-TETRAHYDRO-CIS, CIS-PHTHALIC ANHYDRIDE OR ITS HYDROGENATED COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid or solid isomer by heating and isomerizing cis-3- methyl- Δ 4-tetrahydro-cis,cis-phthalic anhydride or its hydrogenated compound in the presence of an alkali metal compound, and terminating the isomerization reaction by the addition of a phosphorous ester.

CONSTITUTION: Cis-3-methyl- Δ 4-tetrahydro-cis, cis-phthalic anhydride or its hydrogenated compound, cis-3-methyl-hexahydrophthalic anhydride, is isomerized to the corresponding isomer by heating in the presence of an alkali metal compound such as LiOH. When the degree of isomerization reaches a definite value, the isomerization is stopped by adding a phosphorous ester (e.g. triphenyl phosphite, etc.) in an amount at least equimolar to the alkali metal compound.

USE: Curing agents for epoxy resins or epoxy powder coating

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-48739

⑮Int. Cl.²
C 07 D 307/89識別記号 ⑯日本分類
16 C 86庁内整理番号 ⑰公開 昭和54年(1979)4月17日
7252-4C発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭シス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロ-シス、
シス-無水フタル酸またはその水添物の立体
異性化方法

⑱特 願 昭52-114680

⑲出 願 昭52(1977)9月26日

⑳発 明 者 高橋勝治
千葉市千城台南4の3の6

同 有賀長郎

㉑発 明 者 山本実
市原市若宮6の2の7同 水野武久
市原市辰巳台東4の4㉒出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下三丁目35番58
号

明 細 書

1項に記載の方法。

1. 発明の名称

シス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロ-シス、シス-無
水フタル酸またはその水添物の立体異性化方法

2. 特許請求の範囲

1. シス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロ-シス、シス-無
水フタル酸(Ⅰ)またはシス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水
フタル酸(Ⅱ)を、アルカリ金属化合物の存在下に加熱して、
それぞれ上記(Ⅰ)または(Ⅱ)の立体異性体であるトランス-3-
メチル- Δ^4 -テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸
またはトランス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸
に異性化することを特徴とする立体異性化方法。

2. 上記アルカリ金属化合物に対し少なくとも当量以上の
亜りん酸エステルを添加して上記異性化反応を所定の異性
化率に停止せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第

3. 発明の詳細な説明

本発明はシス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロ-シス、
シス-無水フタル酸(以下、「無水フタル酸(Ⅰ)」と略記す
る。)またはその水添物であるシス-3-メチル-ヘキサ
ヒドロ無水フタル酸(以下、「無水フタル酸(Ⅱ)」と略記す
る。)を異性化して、それぞれ上記無水フタル酸(Ⅰ)または
(Ⅱ)の立体異性体であるトランス-3-メチル- Δ^4 -テトラ
ヒドロ-シス、シス-無水フタル酸(以下、「無水フタル
酸(Ⅰ)」と略記する。)またはトランス-3-メチル-ヘキ
サヒドロ無水フタル酸(以下、「無水フタル酸(Ⅱ)」と略記
する。)を得る方法に関するものである。

トランス-ビベリレンと無水マレイン酸とのディールス
・アルダー反応により生成するシス-3-メチル- Δ^4 -テ
トラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸(別名を「シス-

3-メチル-4-シクロヘキセン-3-オール、シス-1,2-ジカルボン酸無水物」という。)が、特公昭49-28036号公報に示されている如く、空気乾燥性ポリエステル成分として有効であることは知られているが、この酸無水物は融点が63〜65℃であるため取扱いに不便である。

またエポキシ樹脂用硬化剤としてジカルボン酸無水物を使用することはよく知られているが、このうち室温で液状のものは取扱いが容易であるために特に好まれる。

ところで、前記無水フタル酸(I)のメチル基に関する立体異性体である前記無水フタル酸(II)は融点が31℃と低く、しかもこの無水フタル酸(II)は無水フタル酸(I)とは共融混合物を作るが、この共融混合物ではさらに融点が低くなり、室温で液体である。

かくして無水フタル酸(II)は、これを異性化し、立体異性体同志の混合物にすることによつて液状となして、その取

生産規模に見合う必要にして十分な異性化速度を得るにはかなり多量の触媒を要するし、また前記無水フタル酸(II)の異性化の場合などにみられるように、この異性化反応に伴つて重合体の生成といった副反応が起こり易いなどの欠点を有する。

しかるに本発明者らはこうした従来の欠点の存在に鑑み、工業的生産により適した立体異性化方法を提供することを目的として種々検討した結果、異性化触媒としてアルカリ金属化合物、たとえば水酸化リチウムあるいは水酸化ナトリウムなどを使用するときは、たとえば100ppm以下といった極めて微量の触媒でも速やかに異性化反応が進行し、しかも重合体の副生量をも減少させることを見出し、本発明に到達したものである。

ここにおいて、上記アルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如きア

特開昭54-48739(2)
扱いを容易にしたり、あるいはさらに取扱いの容易な室温

で液状のエポキシ樹脂用硬化剤とするなど、有用な物質に資することができるから、この立体異性化反応は特に重要である。

他方、前記無水フタル酸(I)を水素添加して得られる前記無水フタル酸(III)は室温で液体であり、たとえば注型、含浸、無溶剤塗料用基材たるエポキシ樹脂の硬化剤として使用されるが、この無水フタル酸(III)を立体異性化して得られる前記無水フタル酸(II)は融点70℃の固体であるため、エポキシ粉体塗料用硬化剤などに使用できるから、この立体異性化もまた特に重要である。

この種の立体異性化反応についての研究には、David CraigによりJ. Am. Chem. Soc. vol. 172, pp. 1678-1681, 1950に報じられたものがあり、ジブチルアニリンが異性化触媒として有効であることが知れるが、工業的

ルカリ金属の水酸化物；酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムの如きアルカリ金属の酸化物；アルミン酸、硼酸、炭酸、りん酸、酢酸、しゅう酸、安息香酸、3-もしくは4-メチル-テトラヒドロフタル酸のモノ-もしくはジ-リチウム、ナトリウムまたはカリウム塩の如きアルカリ金属塩類；塩化リチウムあるいは一般式 $R\text{OMe}$

(但し、式中Rはアルキル基またはアリール基を、Meはリチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わすものとする。

で示されるアルカリ金属のアルコラートもしくはフェノラート類を挙げることができる。

これらアルカリ金属化合物の使用量は特に限定されるものではないが、好ましくは前記無水フタル酸(I)または(II)に対し10〜500ppmなる範囲で使用するのがよく、これにより立体異性化物からの触媒の除去といった操作を省

くことも可能となる。

またこの立体異性化反応の温度は用いる触媒の種類ないしは量により適宜変えうるものであるが、一般的には100～250℃の範囲が好ましいが、この温度が低すぎるときは反応速度も遅くなり、逆に高すぎる場合は製品の着色が著しくなつたり、あるいは前述したような副反応が著しく進行するようになるから、150～200℃の範囲が特に好ましい。

この立体異性化反応を遂行するには、無水フタル酸(II)は室温で固体であるから一旦溶融した状態で触媒を加える方法が採られるが、必要なる場合にはトルエン、キシレンまたはテトラリンなどの如き不活性溶媒中で、常圧ないしは加圧下で行なうこともできる。

さらに、このさい他のカルボン酸、たとえば4-メチル- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸の如き異性化を起さない

異性化反応がさらに進行するといつた点から回避できるので一層有効である。

ここにおいて、前記垂りん酸エステルとしては、たとえばトリフェニルフオスファイト、トリクレジルフオスファイト、トリブチルフオスファイト、トリデシルフオスファイトの如き一般式 $(R_3O)_3P$

(但し、式中Rはアルキル基またはアリール基であるものとする。)

で表わされるものである。

他方、前記無水フタル酸(II)の場合は、この無水フタル酸がそれ自体、室温で液体であるので、上記無水フタル酸(II)の場合のように一旦溶融してから異性化反応を開始する必要がなく、この点が相違するだけで、前記不活性有機溶媒中で、常圧ないし加圧下で行なうことも、異性化を起さない他の無水物を混合した系で行なうことができるのも全く

特開 昭54-48739(3)
酸無水物を混合した系で行なうことも妨げるものではない。

こうした立体異性化反応を通して室温で液状のものを得るためには、前記無水フタル酸(II)とその立体異性体である前記無水フタル酸(II')との混合割合が一定でなければならぬが、かかる混合物を得るためには或る一定の異性化率に達した時点でこの反応を停止させる必要がある。

このような目的のためには反応温度を下げるのが一般的ではあるが、本発明者らは驚くべきことにトリフェニルフオスファイトなどのような垂りん酸エステル類を添加すれば即座に反応が停止されることを見出して、本発明を完成させたのである。

本発明方法のような添加剤を用いる反応停止法は、まず上記降温法に比して、速効的でしかも確実であることは無論であるが、第二に得られた混合物を精製するような場合においても、高温を必要とする蒸留精製のさいに熱による

同様のであり、さらに前記垂りん酸エステルを反応停止剤として用いることができることも亦、上記無水フタル酸(II)の場合と同様である。

次に、実施例をもつて本発明を具体的に説明する。

以下、部およびgは特断のない限り、すべて重量基準であるものとする。

参 考 例 1 (シス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロシス, シス-無水フタル酸の調製例)

温度計、滴下漏斗、窒素導入管および冷却器を付した1L四ツ口フラスコに無水マレイン酸19.6g(2モル)を入れ、さらにトルエン100gを加えて40℃に加温する。窒素導入管から窒素を導入しながらトランス・ビベリレンを40%含んだ工業的に得られるJ.留分*56.7gを滴下漏斗より滴下してディールス・アルダー反応を行なう。このさい発熱して反応するので冷却して反応温度を40～50

てに保持する。

30分間から2時間を要してC₁₂留分の全量を添加し、反応が完結した処で、未反応のC₁₂留分とトルエンとを蒸留とを繰り返した処、融点58〜61℃の白色固体が332g得られた。

このものはガスクロマト分析の結果から、シス-3-メチル-Δ⁴-テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸の93%とそのトランス異性体の7%とから成るものであることがわかった。

※註) 若干のC₁₂化合物を含んだ上記C₁₂留分におけるC₁₂化合物の組成は、シス-ビベリレン24%、シクロペンタン12%、シクロペンテン17%、3-メチル-ペンタン5%、2-メチル-ペンタン1%、イソブレン0.5%およびシクロペンタジエン0.5%であった。

比較例

触媒としてジブチルアニリンをシス-3-メチル-Δ⁴-テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸に対し1%使用し、かつ、異性化時間を11時間まで延ばした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して行なつた処、それぞれ

シス-無水フタル酸が	40%
トランス-無水フタル酸が	60%

含まれる混合物(沸点130〜135℃/5mmHg;凝固点3℃)が850部得られた(収率85%)。

なお、蒸留できずに釜残となつた重合体量は150部であった。

実施例2

参考例1で得られたシス-3-メチル-Δ⁴-テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸の1000部を200℃に加熱し、水酸化ナトリウムの0.5部を加えて、同温度に1時

特開昭54-48739(4)

実施例1

参考例1で得られたシス-3-メチル-Δ⁴-テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸の1000部を175℃に加熱し、次いでこの無水フタル酸に対し100ppm、つまり0.1部の水酸化リチウムを加え、同温度に保つたまま5時間に亘り異性化反応を行なう。

しかるのち、反応生成物を蒸留した処、沸点が130〜135℃/5mmHg、凝固点が4℃である無色の液体が、947部得られた(収率94.7%)。

このものはガスクロマトグラフィ分析により

シス-無水フタル酸	38%
トランス-無水フタル酸	62%

の割合から成つてゐることがわかつた。

なお、蒸留できない重合体が釜残として53部存在した。

間保持した。

次いで反応生成物を蒸留した処、それぞれ

シス-無水フタル酸を	22%
トランス-無水フタル酸を	78%

含んだ混合物(沸点131〜134℃/5mmHg;凝固点27℃)が90部得られ(収率90%)、蒸留できない重合体が釜残として10部得られた。

実施例3

参考例1のシス-3-メチル-Δ⁴-テトラヒドロ-シス、シス-無水フタル酸1000部を200℃に加熱し、水酸化リチウム0.1部を加えて同温に保持したまま経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィ分析によりトランス異性体の含有量を追跡して異性化反応の速度を求めた。

他方これと並行して、別の容器でもこれと同様の方法で異性化反応を行ない、200℃に1時間保持した時点でト

リフェニルフォスファイトの2部を加え、その後も同温に保つたまま経時点にサンプリングして、ガスクロマトグラフィ分析によりトランス異性体の含有量を同様に追跡し、これにより異性化反応の速度を求めた。

上記したそれぞれの場合の結果を第1図に示すが、この結果から明らかなように、トリフェニルフォスファイトを添加することにより異性化反応が停止されることが判明した。

実施例 4

参考例1のシス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロシス、シス-無水フタル酸1000部を175℃に加熱し、次いで酢酸ナトリウム0.2部(該シス-無水フタル酸に対して200ppm)を加えて同温度に2時間保持した。

次に、トリデシルフォスファイト2部(上記シス-無水フタル酸に対し2000ppm)を加えて反応を停止させ

50kg/cm²で水素添加を行なった。

しかるのち、触媒をろ過して除き、次いで母液を蒸留した処、沸点140~145℃/10mmHgで無色透明の液体が95部得られた。

このものはガスクロマトグラフィ分析の結果

シス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸 90%

そのトランス異性体 10%

とから成る混合物であつた。

実施例 5

参考例2で得られたシス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸の1000部を200℃に加熱し、水酸ナトリウムの0.5部を加えて同温度に1時間保つた処、一部油状物質を含んだ白色の結晶固体が得られた。

次いでこの油状物質をろ過により除いた処、融点68~70℃のトランス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル

酸。

しかるのち、得られた反応生成物を蒸留した処、沸点並びに凝固点がそれぞれ175~180℃/30mmHg並びに3℃である無色の液体が957部得られ(収率95.7%)釜残として重合体が43部あつた。

次いで、上記の無色液体をガスクロマトグラフィ分析にかけた処、

シス-無水フタル酸 41%

トランス-無水フタル酸 59%

よりなる混合物であることがわかつた。

参考例 2 (シス-3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸の調製例)

参考例1において得られたシス-3-メチル- Δ^4 -テトラヒドロシス、シス-無水フタル酸の1000部に、触媒としてラネーニッケルの5部を加え、温度110℃、圧力

酸が750部得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は反応停止剤の効果をみるためのもので、それぞれ反応停止剤を添加しない場合(曲線A)と添加した場合(直線B)との経過時間数とトランス異性体含有率との関係を示すグラフである。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

特開 昭54-48739(6)

第 1 図

